### **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



# Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

101 12 234.9

Anmeldetag:

06. März 2001

Anmelder/Inhaber:

SCHOTT GLAS, Mainz/DE

Bezeichnung:

Keramik-Kochfeld

IPC:

H 05 B, F 24 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. Februar 2002

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auffrag

Brand

## WITTE, WELLER & PARTNER

Patentanwälte

Rotebühlstraße 121 · D-70178 Stuttgart

Anmelder:

Schott Glas Hattenbergstrasse 10

D-55122 Mainz

5. März 2001 4823P102 SG-uh

### Keramik-Kochfeld

Die Erfindung betrifft ein Keramik-Kochfeld mit einer Kochplatte aus Glaskeramik oder Glas mit einer elektrischen Heizleiterschicht, und mit einer Isolierschicht zwischen der Kochplatte und der Heizleiterschicht.

Ein derartiges Keramik-Kochfeld ist bspw. aus der DE 31 05 065 C2 oder aus der US 6 037 572 bekannt.

Das bekannte Keramik-Kochfeld weist eine Kochplatte aus einer Glaskeramik auf, an deren Unterseite eine geerdete Metallschicht aufgespritzt ist, auf die wiederum eine Isolierschicht aus Aluminiumoxid aufgespritzt ist. An der Unterseite der keramischen Isolierschicht ist ein Heizleiter mittels einer Drucktechnik aufgebracht.

Mit einem derartigen Keramik-Kochfeld kann eine energiesparendere Heizung erfolgen als bei bisher bekannten Keramik-Kochfeldern, bei denen die Beheizung im wesentlichen mittels Strahlungsenergie erfolgt. Die Ankochleistung steigert sich hierbei erheblich.

Die Isolierschicht zwischen Heizleiterschicht und Kochplatte ist notwendig, da eine Glaskeramik, wie etwa Ceran®, eine NTC-Charakteristik besitzt, das heißt, bei ansteigenden Temperaturen nimmt die elektrische Leitfähigkeit merklich zu.

Die elektrische Isolierschicht muß daher bei Betriebstemperaturen eine Durchschlagsfestigkeit von etwa 3.750 Volt aufweisen, um die notwendige Betriebssicherheit nach VDE sicherzustellen.

Hierzu ist es notwendig, die keramische Isolierschicht mit einer erheblichen Schichtdicke zu erzeugen, zum Beispiel etwa 200-500 Mikrometer bei der Verwendung von  $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$  als Isolierschicht.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei derart hohen Schichtdicken das Keramikmaterial zur Rißbildung neigt und daß darüber hinaus die thermischen Spannungen, die aufgrund der Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen der Glaskeramik

( $\pm$  0,15 x  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup>) und Keramik ( $\approx$  8,0 x  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup> bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) erhebliche thermische Spannungen während des Betriebes entstehen, so daß die keramische Isolierschicht zum Abplatzen neigt.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Keramik-Kochfeld zu schaffen, bei dem der Schichtenverbund eine hohe Stabilität im Langzeitbetrieb besitzt und gleichzeitig die notwendige elektrische Durchschlagsfestigkeit der Isolierschicht sichergestellt ist.

Diese Aufgabe wird bei einem Keramik-Kochfeld gemäß der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß die Isolierschicht aus einer Mehrzahl von Schichten besteht, die eine zur Heizleiterschicht hin abnehmende Porosität aufweisen.

Die Aufgabe der Erfindung wird auf diese Weise vollkommen gelöst. Es hat sich nämlich gezeigt, daß durch die spezielle Verwendung derartiger gradierter Schichten eine allmähliche Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glaskeramik erreicht werden kann. Eine höhere Porosität führt zu einer Verminderung des Elastizitätsmoduls und damit zu einer verbesserten Spannungstoleranz gegenüber thermischen Spannungen. Somit kann durch die Aufteilung der Isolierschicht in mindestens zwei Einzelschichten, von denen die erste mit einer höheren Porosität in Kontakt mit der Kochplatte steht, und die zweite mit einer niedrigeren Porosität der Heizleiterschicht zugewandt ist, eine bessere Toleranz gegenüber Spannungen erreicht werden. Insbesondere wird die Gefahr einer Rißbildung auch bei einer größeren Gesamtdicke der Isolierschicht vermieden. Gleichzeitig ist eine gute Stabilität des gesamten Schichtenverbundes auch gegenüber

den stark schwankenden Temperaturbedingungen während des Betriebes eines solchen Keramik-Kochfeldes gewährleistet.

Die einzelnen Schichten der Isolierschicht sind vorzugsweise durch thermisches Spritzen hergestellt.

Dabei können die verschiedenen Porositäten der einzelnen Schichten durch unterschiedliche Pulverqualitäten oder durch den Einsatz unterschiedlicher Brenner, vorzugsweise durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS), oder durch Variation der Prozeßparameter während des Beschichtungsprozesses erzeugt werden.

Zusätzlich kann zwischen der Isolierschicht und der Kochplatte eine elektrisch leitfähige Zwischenschicht vorgesehen sein, die vorzugsweise geerdet wird.

Diese elektrisch leitfähige Zwischenschicht besteht in vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung aus einem Cermet oder einer elektrisch leitfähigen Keramik. Während durch ein Cermet eine gute elektrische Leitfähigkeit bei einem gleichzeitig relativ niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sichergestellt ist, bietet die Verwendung einer elektrisch leitfähigen Keramik, wie sie etwa aus TiO<sub>2</sub> durch Sauerstoffabreicherung während des thermischen Spritzens entsteht, den besonderen Vorteil einer guten chemischen Verträglichkeit und Haftung auf der Oberfläche der Kochplatte bei einem gleichzeitig noch niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten als bei einem Cermet.

Auch die elektrisch leitfähige Zwischenschicht ist vorzugsweise durch thermisches Spritzen hergestellt.

Durch die Verwendung einer derartigen elektrisch leitfähigen, geerdeten Zwischenschicht kann die keramische Isolierschicht eine geringere Durchschlagsfestigkeit aufweisen, wobei etwa 1.500 Volt im Kochbetrieb ausreichend sind. Im Fehlerfall wird beim elektrischen Durchschlag vom Heizleiter auf die Kochplatte infolge deren Erdung eine an sich bekannte Sicherung ausgelöst.

In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung nehmen die Schichten zur Heizleiterschicht hin eine abnehmende Fläche ein.

Dabei sind die Schichten vorzugsweise zueinander zentriert, insbesondere zueinander konzentrisch angeordnet. Durch einen allmählichen, stetigen Übergang im Randbereich zur jeweils benachbarten Schicht werden Spannungen im Randbereich vermieden.

Durch ein derartiges Layout wird so vermieden, daß sich die Randschichten unter dem Einfluß von thermischen Spannungen von den benachbarten Schichten ablösen können.

Ohne ein derartiges Layout besteht eine vergrößerte Gefahr der Schichtablösung insbesondere im Randbereich.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Ausbildung der Schichten als kreisförmige Schichten herausgestellt, da so die thermisch induzierten Spannungen während des Betriebes am geringsten sind. Darüber hinaus ist es jedoch auch möglich, je nach Anwendungsfall, anders geformte Schichten, zum Beispiel quadratische oder ovale Schichten, zu verwenden.

Weist das Kochfeld mehrere Kochstellen, z.B. 4 Kochstellen auf, so befindet sich die Isolierschicht und die zugehörigen anderen Schichten vorzugsweise nur im Bereich der jeweiligen Kochstelle, um die Gesamtspannungen so niedrig wie möglich zu halten.

Die einzelnen Schichten der Isolierschicht bestehen vorzugsweise aus Aluminiumoxid, das eine besonders gute Haftung und eine besonders gute Durchschlagsfestigkeit aufweist. Daneben sind Schichten aus Mullit, aus Cordierit, aus Aluminiumoxid mit Zusätzen von Titanoxid, aus Zirkonoxid oder Mischungen von Zirkonoxid und Magnesiumoxid denkbar. Mullit und Cordierit weisen den Vorteil eines geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, besitzen jedoch eine nicht so gute Haftung auf einer Glaskeramikoberfläche wie Aluminiumoxid. Außerdem ist es nicht möglich, Schichten aus Mullit oder Cordierit unmittelbar durch thermisches Spritzen auf einer Glaskeramikoberfläche zu erzeugen, da diese hierdurch beschädigt wird.

Hierzu müßte vorzugsweise zunächst eine Haftvermittlerschicht, die etwa aus Aluminiumoxid, aus Titanoxid oder Mischungen hiervon besteht, auf die Oberfläche der Glaskeramik aufgespritzt
werden, bevor die Isolierschicht aus Mullit oder Cordierit aufgespritzt werden kann.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung weist die Kochplatte an ihrer der Heizleiterschicht zugewandten Seite eine ringförmig geschlossene Vertiefung auf, die in der Nähe des Randbereiches der auf die Kochplatte aufgespritzten Schicht verläuft.

Diese Maßnahme trägt zusätzlich zum Abbau von Spannungen im Randbereich bei.

Es versteht sich, daß die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale der Erfindung nicht in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele unter Bezugnahme auf die Zeichnung. Es zeigen:

- Fig. 1 einen Querschnitt einer ersten Ausführung eines erfindungsgemäßen Keramik-Kochfeldes und
- Fig. 2 einen Querschnitt einer gegenüber der Ausführung gemäß Fig. 1 leicht abgewandelten Ausführung eines erfindungsgemäßen Keramik-Kochfeldes.

In Fig. 1 ist ein erfindungsgemäßes Keramik-Kochfeld insgesamt mit der Ziffer 10 bezeichnet.

Es versteht sich, daß die Darstellung lediglich beispielhaft ist und daß insbesondere die Größenverhältnisse nicht maßstabsgerecht sind.

Das Keramik-Kochfeld 10 weist eine Kochplatte 12 aus Glaskeramik, etwa aus Ceran® von Schott auf, die eben ausgebildet ist und zur Aufnahme von Kochgefäßen dient.

Die Unterseite der Kochplatte 12 ist an den Stellen, an denen eine Heizung ermöglicht werden soll, mit einer als Ganzes mit der Ziffer 14 bezeichneten Isolierschicht versehen, auf deren Unterseite eine Heizleiterschicht 22 aufgebracht ist.

Es versteht sich, daß ein derartiges Keramik-Kochfeld 10 eine Mehrzahl von Kochstellen aufweisen kann, wie etwa 4 Kochstellen für den Haushaltsgebrauch. In den Figuren 1 und 2 ist jedoch nur eine einzige Kochstelle dargestellt.

Die Isolierschicht gemäß Fig. 1 besteht aus drei Teilschichten 16, 18, 20, die jeweils durch thermisches Spritzen auf die Kochplatte 12 bzw. die darunter liegende Schicht aufgetragen sind.

Die einzelnen Schichten 16, 18, 20 sind vorzugsweise kreisförmig ausgebildet und weisen zur Heizleiterschicht 22 hin eine abnehmende Oberfläche auf, wobei die einzelnen Schichten 16, 18, 20 zueinander konzentrisch angeordnet sind.

Durch diese Maßnahme würde der Ablösung von Schichten im Randbereich entgegengewirkt.

Die einzelnen Isolierschichten 16, 18, 20 können bspw. aus Aluminiumoxid bestehen und weisen jeweils eine Porosität auf, die von der Kochplatte 12 in Richtung zur Heizleiterschicht 22 hin abnimmt.

So könnte bspw. die erste Teilschicht, die auf die Oberfläche der Kochplatte durch thermisches Spritzen aufgetragen ist, eine Porosität in der Größenordnung von 15 bis 20 Volumenprozent aufweisen, während die nachfolgende Teilschicht 18 eine Porosität von etwa 5 bis 10 Volumenprozent besitzen könnte und die letzte Teilschicht 20 eine möglichst geringe Porosität besitzen könnte, etwa von 1 % oder darunter.

Sämtliche der Schichten 16, 18, 20 sind durch thermisches Spritzen (vorzugsweise atmosphärisches Plasmaspritzen) aufgetragen.

Um eine ausreichend hohe Durchschlagsfestigkeit sicherzustellen, d.h. mindestens 3.750 Volt bei Betriebstemperatur liegt die Gesamtdicke der Isolierschicht 14 bei der Verwendung von Aluminiumoxid bei bis zu etwa 500 Mikrometer.

Vor dem thermischen Spritzen wird die Kochplatte 12 nicht durch das übliche Aufrauhstrahlen vorbehandelt, da dies zu einer Schädigung der Glaskeramikoberfläche führen würde, sondern lediglich gereinigt, z.B. mit Azeton entfettet.

Die genaue Abgrenzung der jeweiligen Schichten 16, 18, 20 von der darunterliegenden Oberfläche kann jeweils durch ein Maskierverfahren sichergestellt werden.

Auf der Unterseite der untersten Teilschicht 20 der Isolierschicht 14 wird eine Heizleiterschicht 22 erzeugt. Diese Heizleiterschicht 22 enthält einen mäanderförmig gewundenen Heizleiter 24, der bspw. durch ein Siebdruckverfahren in herkömmlicher Weise erzeugt werden kann. Alternativ bietet sich zur Erzeugung des Heizleiters 24 wiederum ein thermisches Spritzverfahren in Verbindung mit einem Maskierverfahren an, was Vorteile gegenüber der herkömmlichen Erzeugung durch ein Siebdruckverfahren hat, da beim Siebdruckverfahren die metallischen Leiter einen glasigen Anteil von meist
mehr als 5 % besitzen, damit die Fließtemperaturen bei Schichteneinbrand gesenkt werden können. Dieser Glasanteil reduziert
jedoch den metallischen, leitenden Anteil der Teilsegmente der
jeweiligen Leiterbahn. Die Leiterbahn, die einen lokal erhöhten
Glasanteil hat, besitzt einen Bereich mit höherem Widerstand,
was beim Stromdurchfluß gegebenenfalls zur Überhitzung und zum
Materialversagen führen kann.

Diese Probleme werden bei einem thermisch gespritzten Heizleiter 22 vermieden.

Besondere Vorteile bietet hierbei auch die Anwendung des Laserspritzens, da sich hiermit Bahnen besonders gut erzeugen lassen.

Die einzelnen Isolierschichten 16, 18, 20 bestehen vorzugsweise aus Aluminiumoxid, womit sich eine besonders gute Haftung auf der Oberfläche der Kochplatte 12 erzielen läßt. Gleichzeitig besitzt Aluminiumoxid eine gute Durchschlagsfestigkeit. Durch den gradierten Aufbau mit den zur Heizleiterschicht 22 hin abnehmenden Porositäten werden die Probleme durch thermisch bedingte Spannungen, die durch Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von etwa 8,0 bei  $10^{-6}~\rm K^{-1}$  für  $\rm Al_2O_3$  und von etwa  $\pm$  0,15 x  $10^{-6}~\rm K^{-1}$  für Ceran® bestehen, deutlich reduziert.

Vorteilhaft ist auch die Verwendung von Cordierit  $(2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2)$  oder Mullit  $(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$  als keramisches Isoliermaterial, da dies einen deutlich geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von etwa 2,2 bis 2,4 x  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup> für Cordierit bzw. von etwa 4,3 bis 5,0  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup> für Mullit aufweist.

Es ist jedoch nicht möglich, eine Mullit-Schicht oder eine Cordierit-Schicht unmittelbar auf eine Glaskeramik durch thermisches Spritzen aufzutragen, da dies zur Rißbildung und Schädigung der Oberfläche der Glaskeramik führt.

In diesem Fall müßte zunächst eine dünne Haftvermittlerschicht in der Größenordnung von etwa 10 bis 150 Mikrometer, vorzugs-weise von etwa 50 bis 100 Mikrometer auf die Oberfläche der Glaskeramik aufgespritzt werden, bevor die nachfolgenden Isolierschichten aufgetragen werden.

Als Haftvermittlerschicht eignet sich bspw. Aluminiumoxid, Titanoxid oder Mischungen hiervon.

Zusätzlich ist in Fig. 1 noch eine ringförmige Vertiefung 30 oder Rille erkennbar, die sich an der Unterseite der Kochplatte 12 befindet und den Rand der Isolierschicht 16 ringförmig umschließt. Diese Vertiefung trägt zum Spannungsabbau in diesem Bereich bei.

In Fig. 2 ist eine Abwandlung des erfingungsgemäßen Keramik-Kochfeldes insgesamt mit der Ziffer 10' bezeichnet. Diese Ausführung unterscheidet sich von der zuvor beschriebenen Ausführung dadurch, daß die Isolierschicht 14' lediglich aus zwei Teilschichten 16', 18' besteht, und daß zwischen der Isolierschicht 14' und der Kochplatte 12 eine Zwischenschicht 26 aus elektrisch leitfähigem Material erzeugt wurde. Diese Zwischenschicht 26 wird geerdet, wie durch die Ziffer 28 angedeutet ist.

Im Fehlerfall wird beim elektrischen Durchschlag vom Heizleiter 24 auf die Kochplatte 12 infolge deren Erdung eine an sich bekannte, nicht gezeigte Sicherung der Kochplatte 12 ausgelöst.

Durch diese Maßnahme kann die Isolierschicht 14' eine geringere Gesamtschichtdicke aufweisen, da deren Durchschlagsfestigkeit nunmehr lediglich 1.500 Volt bei Betriebstemperatur betragen muß, um die notwendige Sicherheit nach VDE zu gewährleisten.

Dies führt dazu, daß die gesamte Schichtdicke der Isolierschicht 14' nur noch etwa halb so groß oder sogar geringer ausgeführt sein kann, wie bei der Ausführung gemäß Fig. 1.

Während bei der Ausführung gemäß Fig. 1 eine Schichtdicke der Isolierschicht 14 von bis zu etwa 500 Mikrometer notwendig ist, ergibt sich eine entsprechende Reduzierung der Schichtdicke 14' bei Verwendung der geerdeten Zwischenschicht 26.

Die Zwischenschicht 26 könnte theoretisch aus Metall bestehen, was jedoch wiederum Nachteile infolge des deutlich höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metallen bedeuten würde.

Es ist deshalb bevorzugt, die Zwischenschicht 26 aus einer elektrisch leitfähigen Keramik herzustellen, etwa aus  ${\rm TiO_2}$ , das während des thermischen Spritzvorgangs eine so starke Sauerstoffabreicherung erfährt, daß es elektrisch leitfähig wird.

Eine weitere Alternative zur Erzeugung der Zwischenschicht 26 besteht in der Verwendung eines Cermets, etwa aus einer Nik-kel/Chrom/Kobalt-Legierung, in der Karbide, wie etwa Wolfram-karbidpartikel und Chromkarbidpartikel eingelagert sind.

Mit einem derartigen Cermet läßt sich eine besonders gute Leitfähigkeit gewährleisten, jedoch ist der thermische Ausdehnungskoeffizient naturgemäß höher als z.B. bei TiO<sub>2</sub>, aber immer noch geringer als bei üblichen metallischen Schichten.

Die Heizleiterschicht 22 wird wiederum, wie vorstehend bereits erwähnt, vorzugsweise durch thermischen Spritzen in Verbindung mit einem Maskierverfahren auf der Unterseite der untersten Teilschicht 18' der Isolierschicht 14' erzeugt.

Die einzelnen Schichten 16, 18, 20 gemäß Fig. 1 oder 26, 16', 18' gemäß Fig. 2 laufen an ihren Rändern jeweils allmählich zur jeweils benachbarten Schicht aus, so daß stetige Übergänge entstehen. Dadurch wird der Gefahr der Delamination im Randbereich entgegengewirkt.

#### Patentansprüche

- 1. Keramik-Kochfeld mit einer Kochplatte (12) aus Glaskeramik oder Glas, mit einer elektrischen Heizleiterschicht (22), und mit einer Isolierschicht (14; 14') zwischen der Kochplatte (12) und der Heizleiterschicht (22), dadurch gekennzeichnet, daß die Isolierschicht (14;14') aus einer Mehrzahl von Schichten (16, 18, 20; 16', 18') besteht, die eine zur Heizleiterschicht (22) hin abnehmende Porosität aufweisen.
- 2. Keramik-Kochfeld nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Schichten (16, 18, 20; 16', 18') der Isolierschicht (14; 14')durch thermisches Spritzen hergestellt sind.
- 3. Keramik-Kochfeld nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Isolierschicht (14') und der
  Kochplatte (12) eine elektrisch leitfähige Zwischenschicht
  (26) vorgesehen ist.
- 4. Keramik-Kochfeld nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähige Zwischenschicht (26) aus einem Cermet oder einer elektrisch leitfähigen Keramik besteht.
- 5. Keramik-Kochfeld nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähige Zwischenschicht (26) durch thermisches Spritzen hergestellt ist.

- 6. Keramik-Kochfeld nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten (16, 18, 20; 16', 18') zur Heizleiterschicht (22) hin eine abnehmende Fläche einnehmen.
- 7. Keramik-Kochfeld nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten (16, 18, 20; 16', 18') zueinander zentriert, insbesondere zueinander konzentrisch angeordnet sind.
- 8. Keramik-Kochfeld nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten (16, 18, 20; 16', 18') in ihrem jeweiligen Randbereich allmählich zur jeweils benachbarten Schicht übergehen.
- 9. Keramik-Kochfeld nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Isolierschicht (14; 14') aus Aluminiumoxid, aus Mullit, aus Cordierit, aus Aluminiumoxid mit Zusätzen von Titanoxid, aus Zirkonoxid oder Mischungen von Zirkonoxid und Magnesiumoxid besteht.
- 10. Keramik-Kochfeld nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kochplatte (12) an ihrer der Heizleiterschicht (22) zugewandten Seite eine ringförmig geschlossene Vertiefung aufweist, die in der Nähe des Randbereiches der auf die Kochplatte (12) aufgespritzten Schicht (16, 26) verläuft.

